

# Karakterizacija mulja iz procesa kemijske pripreme čeličnih cijevi za vruće pocinčavanje

KUI – 18/2009  
Prispjelo 21. travnja 2008.  
Prihvaćeno 13. srpnja 2009.

U. Sofilić,<sup>a\*</sup> V. Mandić<sup>b</sup> i H. Skopal<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Tina Ujevića 25, 44010 Sisak

<sup>b</sup> Put Luguša 6, 22000 Šibenik

<sup>c</sup> Ribnjak 14, 10000 Zagreb

U ovom su radu prikazani rezultati ispitivanja karakteristika neutralizacijskog mulja Željezare Sisak, koji je nastao kao otpadni materijal u postupku neutralizacije otpadne sulfatnokisele kupke upotrijebljene za dekapiranje čeličnih cijevi prije vrućeg pocinčavanja. Ovako nastao neutralizacijski mulj odložen je na tlo.

Na temelju provedenih istraživanja uzoraka mulja iz procesa kemijske pripreme čeličnih cijevi za vruće pocinčavanje utvrđen je oblik i krupnoća njegovih čestica, prisutnost najzastupljenijih kemijskih elemenata Ca, Fe, S, O, C i Al, kao i najzastupljenijih mineralnih faza:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  – gips;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  basanit i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit.

Cilj ovog rada je unapređenje gospodarenja tom vrstom industrijskog otpada određivanjem njegovih fizikalno-kemijskih karakteristika i pronalaženjem mogućnosti njegove primjene, čime bi se iskoristili njegovi vrijedni sastojci i istodobno zaustavilo njegovo nekontrolirano nagomilavanje u prirodi.

Ključne riječi: *Otpad, neutralizacijski mulj, karakterizacija*

## Uvod

Nastali industrijski otpad u Republici Hrvatskoj uglavnom sakupljaju sami proizvođači otpada, a dijelom i trgovačka društva kojima je odvojeno sakupljanje otpada osnovna djelatnost. Dio nastalog otpada vraća se u proces proizvodnje (*reciklaža*), a dio otpada ponekad upotrebljavaju druge industrije kao sekundarnu sirovinu (*oporaba*), dok još uvijek najveći dio završava na rijetko uređenim odlagalištima industrijskog otpada u tvorničkom krugu.

Ovakva odlagališta su mnogobrojna na području Republike Hrvatske, a znatno opterećenje okoliša predstavljaju odlagališta metalurške i metaloprerađivačke industrije. Najčešće ovako odlagan otpad iz metalurške industrije su velike količine različitih troski, prašina, muljeva i slično, od kojih poneki mogu biti opasni izvori onečišćenja okoliša.<sup>1</sup>

Tijekom proizvodnje čeličnih cijevi na površini dolazi do formiranja sloja željezovih oksida, koji se sastoji uglavnom od  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , čiji količinski odnosi zavise od termodinamskih uvjeta u kojima su nastali. Da bi se proces pocinčavanja mogao normalno odvijati, nužno je s površine cijevi ukloniti oksidne slojeve, što se obično provodi kemijskim čišćenjem (*dekapiranjem*) u vodenim otopinama sumporne ili klorovodične kiseline, a ponekad i dušične pa čak i

fluorovodične kiseline. Odabir vrste i sastava kupke obično ovisi kako o ekonomskim tako i o tehnološkim uvjetima, a reakcije koje se odvijaju pri dekapiranju s bilo kojom kiselinom vrlo su složene.<sup>2</sup>

## Eksperimentalni dio

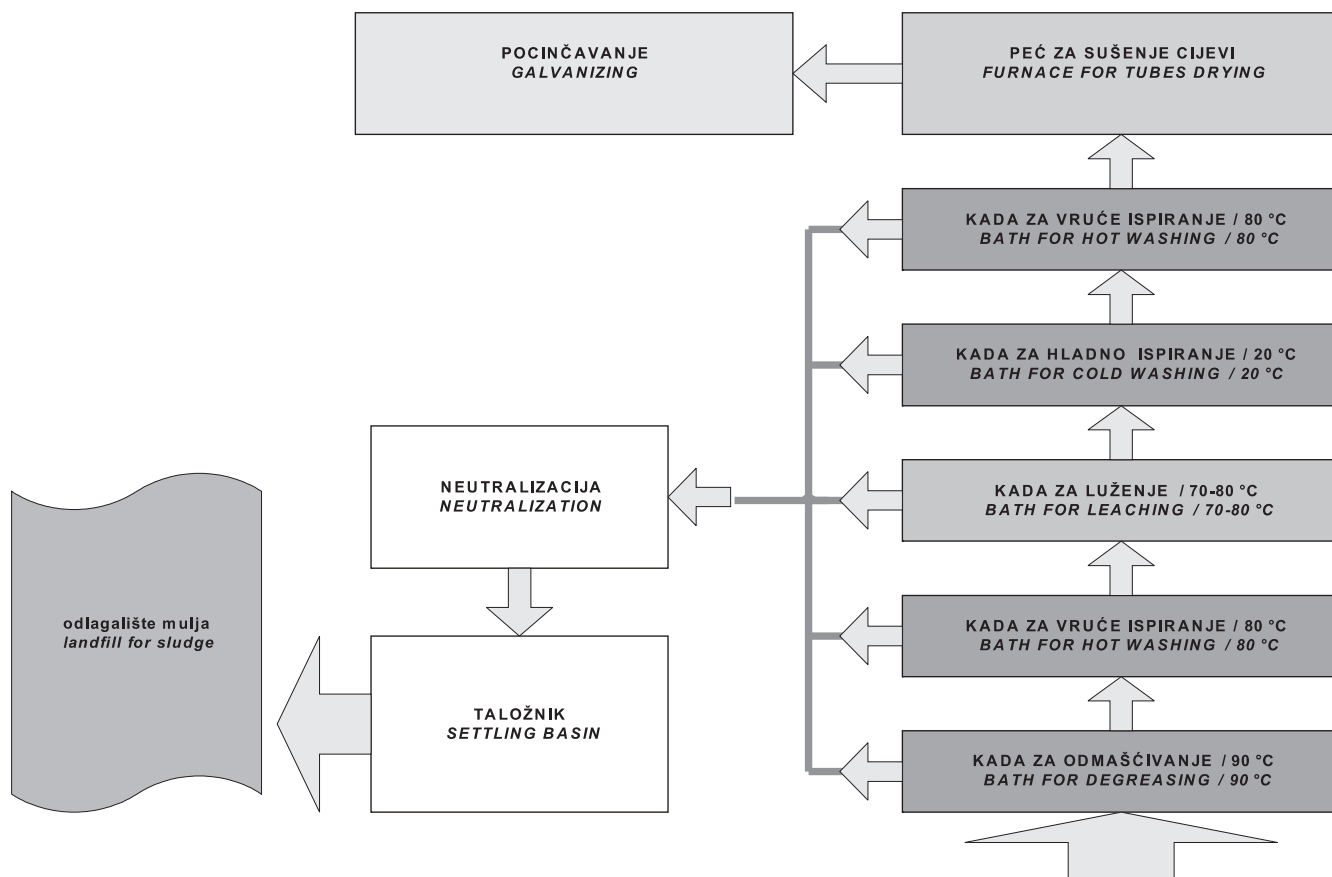
Kemijsko čišćenje (*dekapiranje*) čeličnih cijevi prije pocinčavanja uranjanjem u cinkovu talinu u Željezari Sisak provodilo se tretiranjem u sulfatnokiselim kupkama. Početna masena koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u vodenoj otopini (kupki) iznosila je  $\sim 200 \text{ g l}^{-1}$  te se tijekom dekapiranja snižavala, a istodobno se obogaćivala željezovim sulfatom ( $\text{FeSO}_4$ ). Kada bi masena koncentracija sumporne kiseline pala na  $\gamma \sim 50\text{--}90 \text{ g l}^{-1}$ , a koncentracija sulfata porasla na  $\sim 170\text{--}230 \text{ g l}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ , kupka bi se ispuštala i odvodila na neutralizaciju. Tijek neutralizacije shematski je prikazan na slici 1. Za neutralizaciju se upotrebljavala  $w = 3\text{--}6 \%$  vodena suspenzija hidratiziranog vapna.

Sulfatnokisele vode od ispiranja (s koncentracijom od  $\gamma \sim 0,6 \text{ g l}^{-1}$   $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{pH} = 3\text{--}5$ ), koje su kontinuirano nastajale u procesu dekapiranja čeličnih cijevi (u količini od  $Q_V = 3\text{--}15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ), ispuštane su kroz sabirni kanal u sabirni bazen od kuda su se centrifugalnim pumpama pretakale u kadu za neutralizaciju. Ova kada je bila opremljena miješalicom te uređajem za kontinuirano mjerenje pH, kojim se reguliralo doziranje vapnenog mlijeka. Neutralizirana sulfatno kisela vodena otopina bila je odvođena u bazen, u kojem se obavljala aeracija komprimiranim zrakom, čime se

\* Autor za korespondenciju: tel.: ++385 44 533 569;

E-mail: unassk@gmail.com

Rad je djelomično objavljen na VII. susretu mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 21.–22. 02. 2008.



Slika 1 – Shema tijeka procesa neutralizacije u Željezari Sisak

Fig. 1 – Scheme of neutralisation process flow in Steelworks Sisak

osiguravala oksidacija  $\text{Fe}^{+2}$ -iona u  $\text{Fe}^{+3}$ -ione, a konačna pH-vrijednost neutraliziranog bistrog efluenta podešavala se na vrijednost 6,8–8,5. Na ovaj se način, taloženjem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , zahvaljujući manjoj topljivosti u odnosu na  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ne samo osiguravalo potpunije uklanjanje željeza iz otopine već se pogodovalo i bržem sedimentiranju, jer se talog  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  taloži znatno brže od  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Dobiveni talog, koji sadrži  $w = 98\%$  vode, transportirao bi se s dna taložnika centrifugalnim pumpama u jamu za odlaganje mulja, gdje je provedeno daljnje ugušćivanje i dehidracija prirodnim putem. Proces neutralizacije i oksidacije otpadnog efluenta trajao je desetak sati. Neutralizirani efluent zajedno s nastalim muljem ( $w \sim 15\text{--}17\%$  suspenzija) transportirao se cjevovodom do lagune/odlagališta u neposrednoj blizini pogona.

### Uzorkovanje

Uzorak mulja uzet je na središnjem dijelu lagune na dubini od 10 do 100 cm. Nakon uklanjanja organskih primjesa (korjenja biljaka i ostataka živih organizama) dobiven je tzv. sirovi uzorak mase  $m \approx 5,0$  kg. Nakon sušenja na zraku, homogeniziranja miješanjem i redukcijom mase četvrtanjem, uzorak je smanjen na količinu od  $m \approx 2,0$  kg i sušen na  $\vartheta = 105\text{ °C}$  24 sata, prenesen u staklenu bocu s ubrušenim čepom i označen.

Iz sirovog uzorka koji je jednolične oker boje, izdvojene su nakupine čestica koje se po boji razlikuju od osnovnog uzorka. Ovom separacijom nastalo je novih pet uzoraka,

koji su se razlikovali po boji i to od svijetlog okera do uzorka tamno smeđe boje. Priprava tih uzoraka sastojala se u sušenju na  $\vartheta = 105\text{ °C}$  24 sata, nakon čega su preneseni u staklenu bocu s ubrušenim čepom i označeni.

### Analiza uzoraka

#### Morfološka analiza uzoraka

Izgled čestica i kvalitativni kemijski sastav ispitivanih uzoraka neutralizacijskog mulja određen je uporabom pretražnog elektronskog mikroskopa Philips XL-30 pri povećanju od 2000 puta. Rezultati pretražne elektronske mikroanalize dobiveni su u obliku snimaka SEM (engl. *Scanning Electron Microscopy*), a ukazuju na morfološke karakteristike čestica uzorka mulja, koji su prikazane na slici 2.

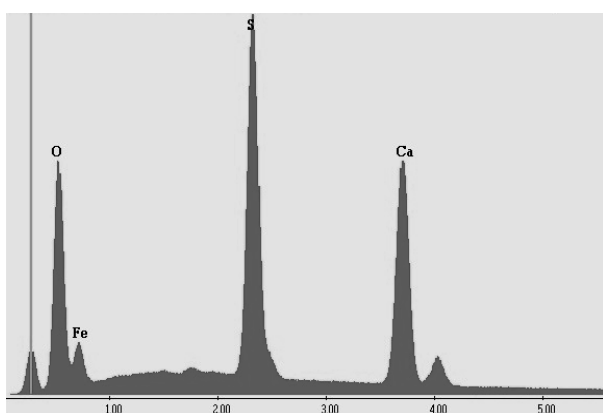
#### Kvalitativna kemijska analiza uzoraka

Pretražna elektronska mikroanaliza provedena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu Philips XL 30 kombiniranjem s energetsom disperzijskom spektrometrijom rendgenskih zraka EDAX (engl. *Energy Dispersive Analysis X-rays*) tako da se kvalitativna elementarna analiza izvede po cijeloj površini slike (slika 3). Istodobno je ispitana raspodjela identificiranih elemenata po površini promatranih uzoraka, a rezultati su zabilježeni u obliku karakterističnog rendgenskog zračenja za svaki pojedini element. Snimke koje ukazuju na prisutnost i raspodjelu elemenata u analiziranim uzorcima prikazane su na slici 4.



Slika 2 – Elektronski mikrosnimak prosječnog uzorka mulja (povećanje 2000×)

Fig. 2 – Scanning electron micrograph of average mud samples (magnification 2000×)



Slika 3 – Kvalitativna kemijska analiza prosječnog uzorka mulja

Fig. 3 – EDS spectra of average mud sample

### Mineraloška (fazna) analiza difrakcijom rendgenskih zraka

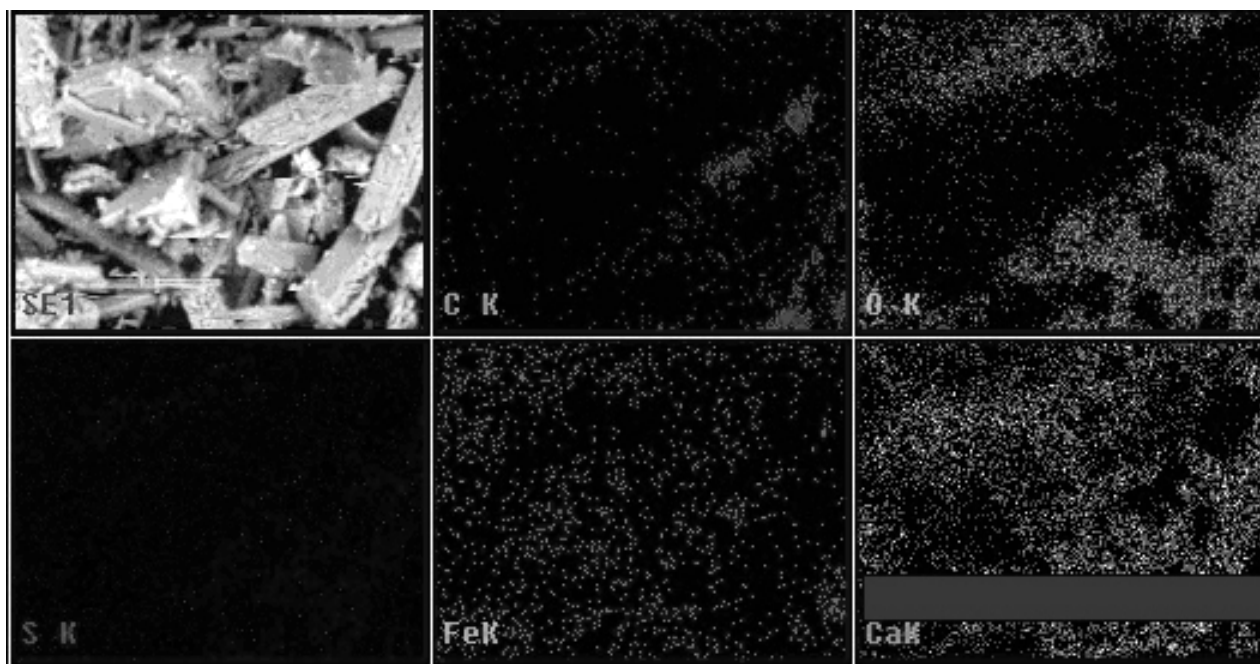
Kvalitativni mineraloški (fazni) sastav uzorka neutralizacijskog mulja i njegovih separiranih frakcija određen je rendgenskom difrakcijskom analizom. Identifikacija prisutnih mineraloških (faznih) oblika izvršena je na temelju difraktograma dobivenih snimanjem rotirajućeg uzorka na uređaju za difraktometriju Philips PW 1830 u kutnom području od 5 do 65  $^{\circ}2\theta$  i korak od 0,02 $^{\circ}2\theta$  uz primjenu  $\text{CuK}\alpha$ -zračenja, napon rendgenske cijevi 40 kV i anodnu struju 40 mA, kristala grafita i proporcionalnog brojača. Difrakcijski podaci su obrađeni računalnim programom Philips X'Pert Software, a zabilježeni relativni intenziteti rendgenskih difrakcijskih linija uspoređeni su s literaturnim vrijednostima.

### Kvantitativna analiza uzoraka

Kemijski sastav prosječnog uzorka neutralizacijskog mulja određen je primjenom instrumentalne tehnike koja se zasniva na energetske disperzijske spektrometriji rendgenskih zraka. Za ovo je upotrijebljen spektrometar MiniPal 4 proizvođača PANalytical, Almelo, Nizozemska. Uzorci su snimani upotrebom Rh-rendgenske cijevi maksimalne snage 9 W; debljine Be-prozora od 75  $\mu\text{m}$ ; napona 30 kV/300 $\mu\text{A}$  i Si-detektora.

### Ispitivanje fizikalno-kemijskih karakteristika uzorka mulja za njegovo trajno odlaganje na tlo

Uzorak mulja je ispitan u ovlaštenom laboratoriju radi utvrđivanja fizikalnih i kemijskih svojstava otpada za trajno odlaganje, prema obrascima iz Pravilnika o vrstama otpada (NN 27/96) i Pravilniku o uvjetima za postupanje s otpadom (NN 123/97).



Slika 4 – Elektronski mikrosnimak (SEM) i raspodjela identificiranih elemenata (BSE) prosječnog uzorka mulja

Fig. 4 – Scanning electron micrograph (SEM) and elemental distribution (BSE) of average mud samples

## Rezultati i rasprava

Primjenom pretražne mikroanalize ispitan je oblik i veličina čestica neutralizacijskog mulja kao i oblik i veličina čestičnih aglomerata, slika 2. Na temelju rezultata dobivenih pretražnom elektronskom mikroanalizom svih pripremljenih uzoraka mulja utvrđena je njihova međusobna sličnost glede krupnoće čestica. Prosječne krupnoće čestica i njihovih nakupina kreću se od  $d \sim 1 \mu\text{m}$  do  $\sim 200 \mu\text{m}$ . Analizom oblika čestica mulja uočen je angularni oblik kod većine čestica bez obzira na njihovu razliku u veličini, a samo poneke snimljene čestice bile su sfernog oblika. Snimljeni aglomerati najčešće su štapićastog oblika.

Kvalitativnom pretražnom elektronskom mikroanalizom svih pripremljenih uzoraka mulja utvrđena je prisutnost sljedećih elemenata: Ca, Fe, S, O i C, slika 3. Analiza snimljenih spektrograma i pikova relativnih intenziteta utvrđenih linija pojedinih elemenata pokazuje ujednačenost kvalitativnog sastava pojedinih dijelova (čestica i/ili nakupina) uzorka, što ukazuje na njihovu relativno veliku homogenost uzrokovanu njihovim podrijetlom.

Rezultati kvantitativne kemijske analize prosječnog uzorka mulja i njegovih frakcija dobivenih separacijom po boji ukazuju na to da uzorci sadrže najviše udjela kalcija ( $w = 15,55\text{--}17,33\%$ ), sumpora ( $w = 13,38\text{--}15,63\%$ ), željeza ( $w = 9,48\text{--}11,04\%$ ), a zatim slijede Al ( $w = 5,00\text{--}5,26\%$ ), K, Ti, Mn, Zn, Cr, Sr, Ni, Co, Pb i Zn svi s masenim udjelom ispod 0,1 %, tablica 1.

Na temelju rezultata ispitivanja distribucije Ca, S, O i Fe u uzorcima mulja i analizom oblika nakupina pojedinih elemenata, slika 4, uočeno je njihovo potpuno ili djelomično podudaranje, što upućuje na pojavljivanje tih elemenata u

promatranj čestici uzorka ili njezinom dijelu. Tako je utvrđeno da po svome obliku nakupine kalcija u čestici uzorka odgovaraju nakupinama sumpora i kisika, a pojedinih nakupinama kisika ili njihovim dijelovima odgovaraju i oblici nakupina željeza.

Takav način promatranja dobivenih mikrosnimaka i elementne distribucije po površini slike upućuje na to da su u česticama uzorka mulja sadržani spojevi tipa Ca–S–O i Fe–O. Točni oblici vezanja i mineraloški (fazni) sastav svih promatranih uzoraka određeni su metodom difrakcije rendgenskih zraka. Iako je kvantitativnom kemijskom analizom utvrđen udjel aluminijskog od  $w = 5,00\text{--}5,26\%$ , na snimljenim difraktogramima nisu zabilježene linije njegovih mineraloških faza zbog interferencija s prevladavajućim difrakcijskim linijama spojeva kalcija i željeza.

Na temelju rezultata fazne analize prosječnog uzorka mulja i njegovih frakcija dobivenih separacijom po boji zaključeno je da se pojedine identificirane faze pojavljuju u svim uzorcima i njihovim frakcijama. Identificirane faze koje se pojavljuju u svim uzorcima i njihovim frakcijama su:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  – gips;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  – basanit i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit, slika 5.

### Ispitivanje fizikalno-kemijskih karakteristika uzorka mulja za njegovo trajno odlaganje

Dobiveni rezultati određivanja fizikalno-kemijskih karakteristika eluata zadovoljili su propisane uvjete prema kojima je ovaj otpadni neutralizacijski mulj dopušteno trajno odložiti na odlagalište otpada I. i II. kategorije prema Pravilniku o uvjetima za postupanje s otpadom (NN br. 137/97).

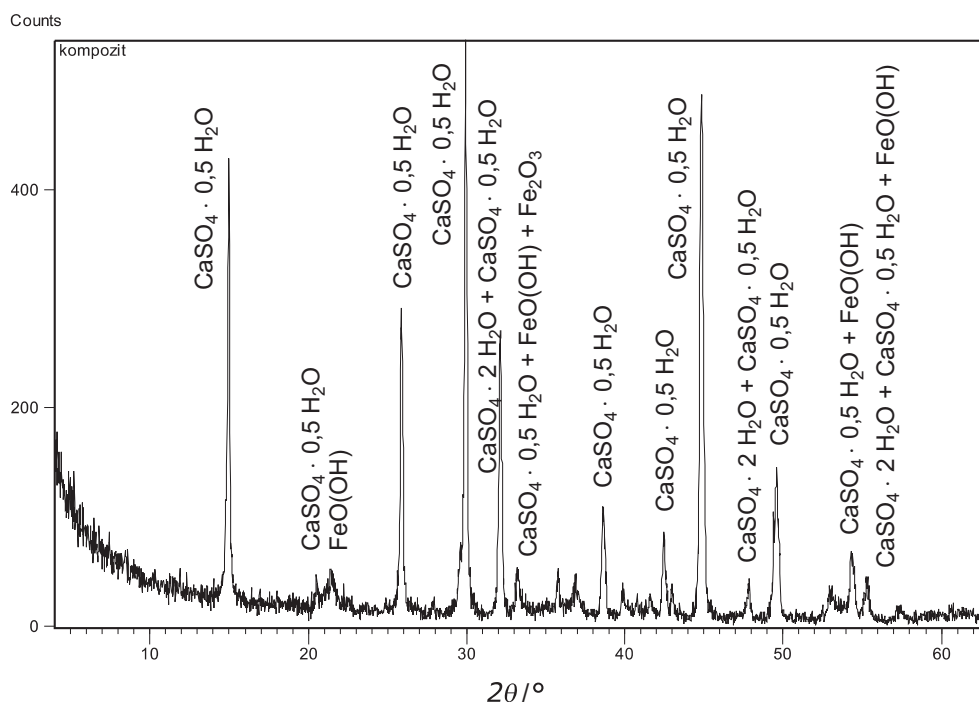
Kako se na temelju dobivenih rezultata može zaključiti da osnovu analiziranog neutralizacijskog mulja čini gips

Tablica 1 – Kvantitativna kemijska analiza uzorka mulja (prosječni uzorak) i frakcija dobivenih separacijom (1–5)

Table 1 – Quantitative chemical analysis of mud samples (average sample) and fractions obtained by separation (1–5)

Element Element	w	Uzorak Sample											
		Prosječni Average	±	1	±	2	±	3	±	4	±	5	±
Al	%	5,26	0,60	5,26	0,60	5,26	0,70	5,00	0,90	5,26	0,70	5,26	0,60
S	%	15,45	0,02	15,63	0,02	14,45	0,01	15,46	0,02	14,25	0,01	13,38	0,01
K	%	0,07	0,01	0,07	0,01	0,07	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01
Ca	%	15,88	0,00	17,13	0,00	17,33	0,00	15,55	0,00	16,14	0,00	16,46	0,00
Fe	%	9,506	0,0004	10,39	0,0004	11,04	0,0005	9,48	0,0004	9,88	0,0005	9,65	0,0005
Ti	ppm	1807	27	1856	30	1895	27	1782	29	1796	28	1791	28
Cr	ppm	236	2,1	149	2,3	135	2,1	235	2,3	205	2,0	228	2,2
Mn	ppm	592	6,8	192	8,5	533	6,4	831	5,9	730	6,1	711	6,0
Co	ppm	31,5	0,0	24,3	0,0	25,2	0,0	31,6	0,0	32,5	0,0	32,0	0,0
Ni	ppm	37,7	1,0	37,8	1,0	64,6	1,4	43,1	1,3	41,4	1,2	42,6	1,1
Cu	ppm	6,9	0,4	11,8	0,5	8,4	0,5	5,7	0,3	1,6	0,1	3,5	0,2
Zn	ppm	2104	1,3	368	1,3	4481	1,7	21412	1,4	1948	1,3	1272	1,3
Sr	ppm	137	0,8	179	0,7	126	1,0	125	0,9	104	1,1	106	1,1
Pb	ppm	10,2	1,5	8,9	1,1	13,0	1,6	12,4	2,2	9,6	1,9	8,1	2,0





Slika 5 – Rendgenski difraktogram prosječnog uzorka mulja

Fig. 5 – X-ray diffractogram of average mud samples

(w ~85 %) te uvažavajući i rezultate određivanja fizikalno-kemijskih karakteristika eluata ovog otpadnog materijala koji ukazuju da ga je moguće odložiti na tlo, postoji opravdano razmišljanje o njegovoj upotrebi u nekoj od gospodarskih grana.

Upotreba gipsa je mnogostruka, a najčešće se upotrebljava u proizvodnji cementa, žbuke, proizvodnji boja, izradi kalupa za lijevanje metala, farmaciji i poljoprivredi.<sup>3–6</sup> U poljoprivredi se uglavnom primjenjuje kao dodatak tlu, gdje se zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava upotrebljava u agrotehničkim mjerama za kalcifikaciju s osnovnim ciljem povećanja prinosa<sup>7</sup>. Tako se npr. gips upotrebljava za poboljšavanje karakteristika tla s visokim udjelom natrija. Kalcij iz gipsa koji se dodaje tlu istiskuje natrijeve ione na mjestima gdje je ovaj vezan na česticu tla (gline), što dovodi do povećanja poroznosti u tlu, čime se pospešuje protok vode i zraka. Na taj način se sprječava zbijanje tla i osiguravaju bolji uvjeti pri obradi (oranju), jer se povećava njegova vlažnost. Vezivanjem Ca-iona umjesto natrija inhibira se (usporava) operaciju sorpcije natrija iz tla u korijenski sustav biljke, a time se izravno povećava prinos kulture.<sup>8</sup>

Primjena vapna za reguliranje pH kiselog tla ograničena je kako zbog djelovanja samo u površinskom sloju tla i nemogućnosti prodiranja u dublje slojeve tako i zbog relativno velikih troškova mehanizacije potrebne kod primjene. Umjesto vapna danas se sve više upotrebljava gips zahvaljujući *Sumnerovim*<sup>9</sup> istraživanjima koji je još 70-ih godina prošlog stoljeća prvi prikazao isplativost primjene gipsa pri regulaciji pH tla, što je rezultiralo povećanjem prinosa poljoprivrednih kultura od 10–100 % (ovisno o kulturi).

Gips također smanjuje negativan utjecaj toksičnih teških metala na fiziologiju biljaka i regulira ravnotežu mikrohranjivih tvari (Fe, Zn, Mg, Cu) u biljkama.<sup>10,11</sup> Osim na-

vedenih rezultata poboljšanja karakteristika tla primjenom gipsa u agrotehničkim mjerama, poznata je primjena gipsa kao izvora sumpora pri otklanjanju njegovog pomanjkanja u tropskim tlima,<sup>12</sup> poboljšanju kvalitete i sprječavanju oboljenja voćki,<sup>13,14</sup> njegovom utjecaju na povećanje kapaciteta tla za vodu i sprječavanje erozije<sup>15</sup> itd.

## Zaključak

Na temelju provedenih istraživanja uzoraka mulja iz procesa kemijske pripreme čeličnih cijevi za vruće pocinčavanje može se zaključiti sljedeće:

Utvrđen je uglavnom angularni oblik promatranih čestica, čija pojedinačna krupnoća i krupnoća njihovih nakupina ne prelazi  $d = 200 \mu\text{m}$  te da su u njima najzastupljeniji elementi Ca, Fe, S, O, C i Al u udjelima od  $w = 5\text{--}17\%$ . Ostali prateći elementi su: K, Ti, Mn, Zn, Cr, Sr, Ni, Co, Pb i Zn i to u udjelima ispod  $w = 0,1\%$ .

Ispitivanjem distribucije tih elemenata u uzorcima mulja i analizom oblika nakupina pojedinih elemenata uočeno je njihovo potpuno ili djelomično podudaranje, što upućuje na njihovu prisutnost u promatranoj čestici uzorka.

Analizom dobivenih mikrosnimaka i elementarne distribucije po površini slike zaključeno je da su u uzorku mulja detektirani spojevi tipa Ca–S–O i Fe–O, a identificirane faze koje se pojavljuju u svim uzorcima i njihovim udjelima su:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  – gips;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  basanit i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit. To upućuje na zaključak da upravo te faze čine osnovu uzorka mulja od čega gips čini oko 85 %.

Ispitivanjem fizikalno-kemijskih karakteristika eluata tog otpada sa stajališta potencijalne opasnosti i mogućeg štetnog utjecaja na okoliš dokazano je da nema opasnosti od

T a b l i c a 2 – Rezultati ispitivanja fizikalnih i kemijskih svojstava mulja namijenjenog za trajno odlaganje prema Pravilniku o uvjetima za postupanje s otpadom (NN 123/97, 112/01)

T a b l e 2 – Results of physical and chemical property analysis of mud to landfilling according Waste Management Regulations (OG No. 123/97, 112/01)

Parametar Parameter	Metoda Method	Mjerna jedinica Unit of measure	Rezultat Result	MDK Limit value
<b>Rezultati ispitivanja otpada</b> <b>Waste investigation results</b>				
Izgled (opis) otpada <i>Waste features</i>	-	-	Smeđi mulj <i>Brown sludge</i>	
Miris <i>Odor</i>	-	-	Karakterističan <i>Characteristic</i>	
Suha tvar (105 °C) <i>Dry matter (105 °C)</i>	DIN ISO 11465	%	69,43	
Gubitak žarenjem (600 °C)	DIN 38414-S3	%	30,57	
<b>Rezultati ispitivanja eluata</b> <b>Eluate investigation results</b>				
pH-vrijednost <i>pH value</i>	DIN 38404-C5	-	7,39	5,5–13
Vodljivost <i>Conductivity</i>	DIN EN 27888	μS cm <sup>-1</sup>	2.250	10–50 · 10 <sup>3</sup>
Fenoli <i>Phenols</i>	DIN 38409-H16	mg l <sup>-1</sup>	<0,008	0,2–50
Cijanidi <i>Cyanides</i>	DIN 38405-D13-14	mg l <sup>-1</sup>	<0,02	0,1–0,5
Nitriti, N <i>Nitrites, N</i>	DIN EN 26777	mg l <sup>-1</sup>	<0,05	3–6
Fluoridi <i>Fluorides</i>	DIN 38405-D4	mg l <sup>-1</sup>	0,3	5–25
Kromati, Cr <sup>+6</sup> <i>Chromates, Cr<sup>+6</sup></i>	DIN 38405-D24	mg l <sup>-1</sup>	<0,05	0,05–0,1
Adsorptivni organski halogeni, AOX <i>Adsorbable organic halogenes, AOX</i>	DIN 38409-H14	mg l <sup>-1</sup>	0,06	0,3–1,5
Amonij, N <i>Ammonium, N</i>	DIN 38406-E5-1	mg l <sup>-1</sup>	<0,08	4–250
Otopljene tvari u vodi <i>Dissolved matter in water</i>	DIN 38409-H1–2	%	0,274	3-6
Bakar <i>Copper</i>	HRN ISO 8288:1986	mg l <sup>-1</sup>	<0,02	1–5
Cink <i>Zink</i>	HRN ISO 8288:1986	mg l <sup>-1</sup>	1,7	2–5
Nikal <i>Nickel</i>	HRN ISO 8288:1986	mg l <sup>-1</sup>	<0,05	0,2–1
Olovo <i>Lead</i>	HRN ISO 8288:1986	mg l <sup>-1</sup>	<0,05	0,2–1
Kadmij <i>Cadmium</i>	HRN ISO 8288:1986	mg l <sup>-1</sup>	<0,005	0,05–0,1
Arsen <i>Arsenic</i>	HRN EN ISO1969:1998	mg l <sup>-1</sup>	<0,001	0,2–0,5
Živa <i>Mercury</i>	HRN EN 1483:1997	mg l <sup>-1</sup>	<0,001	0,005–0,02
Ukupni organski ugljik (TOC) <i>Total organic carbon (TOC)</i>	ISO 8245:1999	mg l <sup>-1</sup> C	1,9	20-200

eventualno pratećih primjesa u tom otpadu i on se kao takav može odlagati na tlo sukladno zakonskim propisima.

S obzirom da bi se taj otpad mogao odlagati na tlo, a sadrži relativno visok maseni udjel gipsa, može se zaključiti da bi bilo potrebno ispitati mogućnost njegove primjene u agrotehničkim mjerama za kalcificiranje poljoprivrednog tla, pri čemu bi posebnu pozornost trebalo posvetiti vrsti, tipu i karakteristikama tla, klimatskim uvjetima kao i odabiru poljoprivrednih kultura. To bi uz ostale pokazatelje isplativosti odredilo mjesto, ulogu i način eventualne primjene tog otpadnog neutralizacijskog mulja u agrotehničkim mjerama.

#### Literatura:

#### References:

1. T. Sofilić, A. Rastovčan-Mioč, Z. Šmit, *Kem. Ind.* **55**, 12 (2006) 511.
2. I. Mamuzić, V. M. Drujan, *Teorija, materijali, tehnologija čeličnih cijevi*, Hrvatsko metalurško društvo, Zagreb 1996, str. 444.
3. K. Dontsova, Y. B. Lee, B. K. Slater, J. M. Bigham, *Gypsum for Agricultural Use in Ohio – Sources and Quality of Available Products*, in Ohio State University Extension Fact Sheet, ANR-20-05, School of Natural Resources, 2021 Coffey Road, Columbus, Ohio, 2005.
4. G. R. Gorban, J. E. Dufey, H. Laudelout, *European J. Soil Sci.* **33**, 2 (1982) 309.
5. I. Kisić, F. Bašić, M. Mesić, A. Butorac, *Agric. conspec. sci.* **67**, 1 (2002) 25.
6. J. D. Oster, *Nutr. Cycl. Agroecosys.* **3**, 1 (1982) 73.
7. J. Kelly, *Recycled gypsum for soil improvement in potato production*, Plasterboard technical report, ISBN: 1-84405-324-5, Published by Waste & Resources Action Programme, June 2007, 31–33.
8. [http://www.dktgypsum.com/news\\_content7.html](http://www.dktgypsum.com/news_content7.html)
9. M. E. Sumner, *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **25** (1994) 859.
10. A. K. Alva, J. H. Graham, D. P. H. Toker, *Soil Sci.* **155** (1993) 211.
11. A. Wallace, E. M. Romney, R. T. Mueller, G. V. Alexander, *Plant. Nutr.* **2** (1980) 79.
12. D. G. Aldrich, Jr., W. R. Schoonover, *Gypsum and other sulfur materials for soil conditioning*. Calif. Agric. Expt. Sta. Circular. 1951. No. 403.
13. W. D. Scott, B. D. McCraw, J. E. Motes, M. W. Smith, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* **118** (1993) 201.
14. C. B. Shear, *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **10** (1979) 1.
15. I. Shainberg, M. E. Sumner, W. P. Miller, M. P. W. Farina, M. A. Pavan, M. V. Fey, u B. A. Stewart (ed.). *Advanced in Soil Science*, Vol. **9** (1989), Springer-Verlag, New York, str. 1–111.

#### ZAHVALA

Zahvaljujemo Eriki Bricelj, dipl. ing. iz Laboratorija SŽ Acroni, Jesenice, Slovenija, za rezultate kvalitativne pretražne elektronske mikroanalize, stručnjacima Željezare Sisak koji su nam omogućili uzorkovanje te ustupili rezultate ispitivanja fizikalno-kemijskih karakteristika tog uzorka u svrhu njegovog trajnog odlaganja na tlo. Prof. Alenki Rastovčan Mioč s Metalurškog fakulteta u Sisku zahvaljujemo na savjetima za vrijeme pisanja rada.

#### Popis simbola List of symbols

- |             |  |
|-------------|--|
| $d$         | – promjer, $\mu\text{m}$<br>– diameter, $\mu\text{m}$  |
| $\bar{d}$   | – prosječni promjer, $\mu\text{m}$<br>– average diameter, $\mu\text{m}$                        |
| $Q_v$       | – obujmni protok, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$<br>– volume flow rate, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ |
| $w$         | – maseni udjel, %, ppm<br>– mass fraction, %, ppm  |
| $\gamma$    | – masena koncentracija, $\text{g l}^{-1}$<br>– mass concentration, $\text{g l}^{-1}$           |
| $\Theta$    | – Braggov kut, $^\circ$<br>– Bragg angle, $^\circ$   |
| $\vartheta$ | – temperatura, $^\circ\text{C}$<br>– temperature, $^\circ\text{C}$                             |

## SUMMARY

**Characterization of Sludge from the Process of Steel Tubes  
Chemical Treatment for Hot Galvanizing***U. Sofilić,<sup>a</sup> V. Mandić,<sup>b</sup> and H. Skopal<sup>c</sup>*

Inadequate industrial waste management in Croatia is reflected in the non-sanitary waste disposal, low recycling levels, negligible share of waste processing technologies, insufficient control of its flows, etc.

Generated industrial wastes are most frequently disposed of at producers' own, mostly illegal landfills. There are many such landfills on the Croatian territory, and the disposed types of waste often include those that can be hazardous and represent a considerable source of environmental pollution.

Past waste management in all industrial branches can be characterized in this way, which at the same time may result in the harmful impact on human health and the environment. It also represents economic loss due to low utilisation of material and energy potential of some industrial wastes.

The metallurgical industry collects its production waste separately. Only a part of the generated waste is returned to the production process and some waste is occasionally used by other industries as secondary raw materials, but the largest part of it ends at producers' own landfills on site.

Hazardous wastes (dust containing heavy metals, waste oils etc.) are mostly disposed of in a controlled and lawful manner.

Past handling of metallurgical waste was unacceptable both from the environmental and economic point of view. Therefore a systematic resolving of this important issue was initiated at the beginning of this decade.

Sisak Steelworks galvanized steel pipes in the hot-dip galvanizing procedure by immersing in molten zinc. Between 1970 and 2000 Sisak Steelworks produced approximately 900 000 tonnes of galvanized pipes this way and generated around 70 000 m<sup>3</sup> of neutralisation sludge, which was subsequently disposed of in the landfill on site.

The paper presents the results of examination of physical-chemical properties of neutralisation sludge generated as waste material in the process of neutralisation of waste sulphate acid bath used in Sisak Steelworks for pickling of steel pipes before hot galvanizing.

The results obtained by search electronic microanalysis of sludge samples led to identification of particles of average diameter ranging from  $\bar{d} \sim 1$  to 200  $\mu\text{m}$  of predominantly angular in shape.

Qualitative search electron microanalysis of sludge samples identified the presence of Ca, Fe, S, O and C. Furthermore, the analysis of the distribution of these elements in sludge samples and the analysis of cluster shapes of individual elements have shown that they correspond completely, which indicates that they occur together in the observed sample particle. This indicates that the sludge sample contained compounds of the Ca–S–O and Fe–O type and their exact bonding form is defined by the x-ray diffraction technique.

The identified phases appearing in all samples and their fractions are:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  – gypsum;  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  – basanite and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetite.

Results of quantitative chemical analysis of sludge samples and their fractions obtained by colour separation indicate that the samples mostly contain calcium ( $w = 15.55\text{--}17.33\%$ ), sulfur ( $w = 13.38\text{--}15.63\%$ ), iron ( $w = 9.48\text{--}11.04\%$ ), followed by Al ( $w = 5.00\text{--}5.26\%$ ), K, Ti, Mn, Zn, Cr, Sr, Ni, Co, Pb and Zn – all in concentrations below 0.1 %.

Examination of physical-chemical properties of eluates thereof has proven that there is no risk of admixtures present in this waste and the sludge can be disposed of on the ground in compliance with legal regulations.

The obtained results provide grounds for the conclusion that the basic component of the analysed neutralisation sludge is gypsum ( $w \sim 85\%$ ). Referring to the good agro-technical practice of agriculturally developed countries, it is justified to consider its possible application for calcification of agricultural soil.

The purpose of this paper was to identify the physical-chemical properties of this type of waste and use its valuable components to find new options for its use in other branches of economy and to stop its uncontrolled accumulation in the environment, improving thus the management of this and similar types of non-hazardous industrial waste.

<sup>a</sup> Tina Ujevića 25, 44010 Sisak, Croatia

<sup>b</sup> Put Luguša 6, 22000 Šibenik, Croatia

<sup>c</sup> Ribnjak 14, 10000 Zagreb, Croatia

Received April 21, 2008

Accepted July 13, 2009